

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-038549
(43)Date of publication of application : 07.02.1990

(51)Int.Cl. C23C 2/06
// C23C 2/02
C23C 2/28

(21)Application number : 63-186394 (71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
(22)Date of filing : 26.07.1988 (72)Inventor : TSUDA TETSUAKI
YAGAWA ATSUSHISA
NAKAMORI TOSHIO
SHIBUYA ATSUYOSHI

(54) MANUFACTURE OF ALLOYED HOT-DIP GALVANIZED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the title steel sheet having beautiful and uniform surface appearance by subjecting the surface of a steel sheet to Fe coating contg. one or more kinds among P, B and S under specific conditions are executing heating, reducing, cooling treatment, hot-dip galvanizing and thermal diffusion alloying treatment thereto in succession.

CONSTITUTION: The surface of the steel sheet (extra low carbon Ti added steel or the like) is subjected to Fe coating contg. total 0.001 to 30.0wt.% of one or more kinds among P, B and S at 0.01 to 10g/m² coating weight. The steel sheet is then subjected to heating, reducing and cooling treatment in succession, is thereafter subjected to hot-dip galvanizing and is furthermore subjected to thermal diffusion alloying treatment. By this method, the alloyed hot-dip galvanized steel sheet having no micro rugged pattern and streak unevenness and having beautiful and uniform surface appearance can be obtd.

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-38549

⑬ Int. Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	⑭ 公開 平成2年(1990)2月7日
C 23 C 2/06		7179-4K	
// C 23 C 2/02		7179-4K	
2/28		7179-4K	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

⑯ 特 願 昭63-186394

⑰ 出 願 昭63(1988)7月26日

⑱ 発明者 津田 哲明	大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内
⑱ 発明者 矢川 敦久	大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内
⑱ 発明者 中森 俊夫	大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内
⑱ 発明者 渋谷 敦義	大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内
⑲ 出願人 住友金属工業株式会社	大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
⑲ 代理人 弁理士 穂上 照忠	外1名

明細書

1. 発明の名称

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

2. 特許請求の範囲

鋼板表面に、P、BおよびSの中の1種又は2種以上を合計で0.001~30.0wt%含有し付着量が0.01~10g/m²のFe系被覆を施した後、加熱・還元および冷却処理を行って溶融亜鉛めっきを行い、次いで熱拡散合金化処理を行うことを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法に関するもので、詳しくは、合金化層にミクロの凹凸模様や筋ムラがなく表面外観が美麗で均一な合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、耐食性に優れるだけでなく塗装仕上り外観、塗膜密着性も優れて

いることから自動車や家電製品等の外装材に広く使用されている。かかる合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、冷延鋼板を加熱(焼純)・還元した後、溶融亜鉛めっき浴に浸漬してめっきした後、材温250~750°Cで加熱してFe-Znの相互拡散を起こさせて合金層を形成させる、いわゆる合金化処理を施して製造される。

ところで、近年、かかる溶融亜鉛めっき鋼板にも様々な特性を要求されるようになってきた。例えば、自動車用防錆鋼板としては、従来製品よりも一段とシビアな成形加工が可能なものの、或いは車体の軽量化要求に伴ない、従来の製品よりも板厚が薄くても同等以上の強さが得られる高強度のものが望まれている。かかる要求に応えるため、母材の被めっき鋼板として、極低炭素鋼にTi、Nb等を添加したもの、さらに、Si、Mn、Al、Cr等の合金元素を1種又は2種以上添加したもの、などが用いられるようになってきた。特に、高度の深絞り性の要求されるものでは、Tiを添加して固溶Cを固定した鋼板(所謂stabilized steel)、

その中でも極低炭素鋼にTiを添加したIF鋼(Interstitial Free 鋼)が合金化溶融亜鉛めっき鋼板の母材として注目されている。

しかし、上記のようなAl、Si、Mn、Ti等の金属を含む鋼板は、これら元素の表面濃化、表面介在物の偏析、表面酸化、表面結晶粒度等が局所的に不均一となったり変動しやすい傾向にある。即ち、鋼板表面は、その界面エネルギーにより製鋼、連続鋳造、熱間圧延および冷間圧延という製造工程、さらには溶融亜鉛めっきラインでの加熱・還元および冷却工程の中で、上記のような不均一性が不可避的に発生するが、Al、Si、Mn、Ti等を含む鋼板は、この不均一性が一層促進される傾向にある。

かかる表面の局所的不均一が存在する鋼板を、溶融亜鉛めっき後に合金化処理すれば、合金化層にミクロの凹凸模様が生じ易いことが知られており、甚だしいものは目視でもわかる白スジや黒スジと称する筋ムラが生じる。

凹凸模様が合金化層に生じる理由は、不均一部

分では表面位置により不均一な速度でZn-Fe合金化が進行するためである。

一方、このような鋼板表面の不均一性からもたらされる不均一な合金化の進行は、溶融亜鉛浴中の有効Al濃度(即ち、浴中の全Al濃度からFeの濃度をひいたもの)、浴温、鋼板の浴への浸入温度、加熱・還元および冷却等のヒートパターン等、種々のめっき操業条件の変動に対して敏感に応答する。このために、Al、Si、Mn、Ti等の金属を含む鋼板から外観が美麗な合金化溶融亜鉛めっき鋼板を高速で且つ安定して製造するのが著しく困難である。また、鋼板表面の不均一性は鋼種の相違や製鋼および熱延条件等のバラッキにより異なるために、外観が美しい合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造は極めて不安定であって、製造能率および歩留りが著しく低い。

さらには、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造には通常の亜鉛めっき鋼板を製造するめっき設備が兼用されており、溶融亜鉛めっき浴には少量のAl(有効Al濃度で0.05~0.20%程度)が含まれてい

る。この浴中のAl濃度が高い程、めっき皮膜の加工性が改善されるが、Al濃度が高いとその後の合金化処理において、表面の位置により不均一な速度で合金化が進行し、凹凸模様が合金化層に生じ易くなることが知られている。即ち、めっき皮膜の加工性を高めようとすれば凹凸模様が発生しやすくなるという問題がある。

なお、予め鋼板表面を下地被覆処理した後に溶融亜鉛めっきを行い、次いで熱拡散合金化処理して合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法として、特開昭57-76176号公報、特開昭58-120771号公報および特開昭58-120772号公報に開示されている方法がある。しかし、これらの方法はめっき皮膜の密着性や耐食性の向上を意図したもので、前記のような合金元素濃化や偏析が生じ易い鋼板を母材とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板における合金化層の凹凸模様を抑制するというものではない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、表面にAl、Si、Mn、Ti等の

成分濃化や介在物偏析等の不均一性がある鋼板でも、或いはめっき操業条件等に変動が生じても、ミクロな凹凸模様(筋ムラ)のない合金化層を有し、表面が美しい合金化溶融亜鉛めっき鋼板を安定して製造する方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、溶融亜鉛めっきに先立ち、鋼板表面に一定厚さのP、B、S等の半金属元素を含むFe系被覆を施すことにより、鋼板表面に成分濃化や介在物の偏析のような不均一があつても、或いはめっき操業条件に変動が生じても、ミクロな凹凸模様や筋ムラのない合金化層が得られることを種々の実験結果から見出し、本発明に至った。

本発明の要旨は「鋼板表面に、P、BおよびSの中の1種又は2種以上を合計で0.001~30.0wt%含有し付着量が0.01~10g/m²のFe系被覆を施した後、加熱・還元および冷却処理を行って溶融亜鉛めっきを行い、次いで熱拡散合金化処理を行うことを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法」にある。

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、母材鋼板としては、Alキルド鋼、Siキルド鋼、絞り用遅時効性鋼(RBH)、Si-Mn添加高強力鋼、Ti単独もしくはTiとB、Nb等を1種以上添加した極低炭素Ti添加鋼等、各種の鋼種が使用できる。この中でも、従来の方法では表面不均一の生じやすい極低炭素Ti添加鋼(Ti含有IF鋼)の鋼板に対して、本発明方法は極めて有効である。

(作用)

以下、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法について詳細に説明する。

本発明の特徴は、被めっき鋼板を加熱・還元および冷却処理した後に溶融亜鉛めっきを行い、次いで、熱拡散合金化処理して合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに際し、前記加熱処理の前に被めっき鋼板表面にP、BおよびSの中の1種又は2種以上を合計で0.001～30.0wt%含有し、付着量が0.01～10g/m²のFe系被覆を施すことにある。

P、BおよびSの中の1種又は2種以上含むFe系被覆を施すことで、表面に元素濃化や介在物偏

析等に不均一がある鋼板でも、或いはめっき操業条件に変動が生じても、その後の合金化処理において合金化層に凹凸模様が生じない理由は、学理的には判明してはいないが、半金属を含有するFe系被覆層が表面への不均一元素濃化に対する拡散障壁として作用するか、もしくは表面偏析する元素と半金属とが安定な化合物を形成するためと推測される。

なお、前記P、BおよびSの中の1種又は2種以上含むFe系被覆とは、純FeもしくはFeを主成分としてZn、Mn、Mg、W、Mo、Ni、Co、Cr、Cu、Ti、V、Sn、Sb、As、Pb、In、Ga、Ba、Sr、Si、Al、Ge、Se、Ca、Hg、Ag、Au、Bi等のうちから1種又は2種以上の元素を含むものである。これらの元素を1種又は2種以上含んでいても、その量が10wt%以下であれば本発明の効果を特に阻害するようなことはない。

上記Fe系被覆中のP、BおよびSの含有量が1種又は2種以上の合計で0.001～30.0wt%とする理由は、0.001wt%未満では溶融めっきラインに

おける加熱・還元および冷却処理の際に、鋼板表面の元素濃化や偏析等の不均一の伝達が拡散を通じて生じ、合金化層に凹凸模様が生成するからであり、30wt%を超えると不均一なZn-Fe合金化の進行を防止する効果が飽和し、製造コストが上昇して経済的でないからである。望ましい含有量は、0.01～10wt%である。

また、Fe系被覆の付着量を0.01～10g/m²とする理由は、付着量が0.01g/m²未満では被めっき鋼板表面へ均一にFe系被覆を施すのが困難となり、合金化層に凹凸模様が生じ易くなるからであり、10g/m²を超えて被覆しても不均一なZn-Fe合金化の進行を防止する効果が飽和し、めっきコストのみが上昇して経済的に好ましくないからである。望ましい付着量は0.5～5g/m²である。

本発明において、前記Fe系被覆は、電気めっき法、無電解めっき法、イオンプレーディング法、真空蒸着法、スパッタリング法等、様々な方法で実施することができる。この中でも電気めっき法および無電解めっき法は、鋼帶全面に対して均一

にめっきすることができるとともに安定に且つ高速で処理することができるるので、本発明を実施するうえでは有利である。また、P、BおよびSの半金属の析出効率を高めるには、バルスめっき法も有効である。

電気めっき法および無電解めっき法で上記Fe系皮膜を施す場合は、半金属元素およびFeイオンを含む硫酸塩浴、塩化物浴等を使用することができる。そして、半金属元素は次のような形でめっき浴に添加することができる。

半金属がPの場合は、亜リン酸、次亜リン酸もしくはその塩の形で、Bの場合は、メタホウ酸ソーダ、ホウ素化ナトリウム、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン等の形で、Sの場合は、チオシアン酸塩の形で添加することができる。

また、Fe系被覆処理は、溶融亜鉛めっき設備の加熱前にインラインで処理してもよく、或いは溶融めっきラインとは別のラインで処理してもよい。インラインで処理する方が製造コストは安価である。Fe系被覆を施すに際しては、公知の脱脂処理

や酸性活性化処理を施して、鋼板表面を清浄活性化してやるのが望ましいが、鋼板表面の清浄度に応じて適宜その洗浄のやり方を選択すればよい。

本発明方法で製造した合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面に、更にFe系、Fe-Zn系、Fe-Mn系、Fe-Sn系、Fe-Zn-Sn系、Fe-Ni系等の上層皮膜層を設けてやれば電着塗装欠陥を抑制することができる。また、クロメート処理とクリアー有機樹脂塗装をしてやれば耐指紋性を向上させることができる。

次に、実施例により本発明を更に説明する。

(実施例)

第1表に示す化学組成の鋼を溶製し、常法通り熱間圧延を行って板厚4mmの熱延鋼板とした。次いで、冷間圧延を行って板厚0.8mmの冷延鋼板を製造した。

この冷延鋼板を母材として、脱脂処理および酸性活性化処理を施した後に、表面にFe系被覆を施した。Fe系被覆は、第2表に示す(a浴)～(e浴)の硫酸塩浴或いは塩化物浴を連浴し、(b浴)、(c浴)、

(e浴)、については、電流密度1～200A/dm²の条件で電気めっき方法により、また(a浴)、(d浴)については、化学めっき方法により行った。

なお、P含有率はNaH₂PO₄濃度で、B含有率はメタホウ酸ソーダ濃度或いはDMAB(ジメチルアミンボラン)濃度で、S含有率はチオシアン酸カリウム濃度で調整した。また、付着量については化学めっき方法では浸漬時間で、電気めっき方法では通電時間で調整した。

第3表に使用した冷延鋼板の鋼種とめっき浴、及び付着量とFe系皮膜中のP、BおよびSの含有量とを示す。

Fe系皮膜を施した鋼板を、引き続き下記の条件で焼純した後、溶融亜鉛めっき処理して熱拡散合金化処理を行い合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。

(焼純処理条件)

昇温速度：15°C./秒、加熱温度および保持時間：820°C×30秒、炉内雰囲気ガスのH₂濃度：25～75%

(溶融亜鉛めっき処理条件)

1 1

Znめっき浴中のAl濃度：0.16%、Fe濃度：0.02%、浴温：465°C、めっき浸漬時間：2秒、Zn付着量：片面で60～70g/m²

(熱拡散合金化処理条件)

450～650°C×10～1000秒

得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板について、合金化層の外観を目視検査した。その結果を第3表に示す。

表中の×印は、従来の製造方法で得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の外観結果を示し、△印は、これよりもやや良好、○印は、同じく良好、◎印は、同じく著しく良好、であることを示す。

(以下、余白)

1 2

卷一

等	鋼種	化 學 組 成 (wt%)								
		C	Si 0.4~2	Ti	Nb	B	Si	Mn	P	S
A	CC-A2キルF	0.03	0.055	—	—	—	0.02	0.21	0.015	0.010
B	CC-SiキルF	0.03	0.01	—	—	—	0.08	0.19	0.012	0.013
C	Ti-P-Mnハイテン	0.099	0.05	0.090	—	—	0.03	0.85	0.05	0.011
D	R B H	0.053	0.046	—	—	—	0.005	0.32	0.036	0.008
E	CCA de-C	0.002	0.048	—	—	—	0.007	0.21	0.012	0.004
F	Ti-Nb	0.006	0.020	0.015	0.015	—	0.015	0.11	0.008	0.004
G	Ti-Nb-B	0.004	0.015	0.031	0.012	0.0003	0.013	0.15	0.010	0.003
H	Ti-B	0.003	0.010	0.046	—	0.0005	0.011	0.16	0.018	0.006
I	Ti	0.004	0.054	0.063	—	—	0.012	0.17	0.011	0.005
J	Ti-Mn-P-Nb-B ハイテン	0.005	0.027	0.041	0.002	0.0006	0.23	1.82	0.048	0.005

6

	(a 浴)	(b 浴)	(c 浴)	(d 浴)	(e 浴)
浴組成	$\text{FeCl}_2 : 200\text{g/l}$ $\text{KCl} : 200\text{g/l}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 : 0.001 \sim 10\text{g/l}$ $\text{クエン酸} : 10\text{g/l}$	$\text{FeSO}_4 : 250\text{g/l}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 : 100\text{g/l}$ $\text{酒石酸} : 5\text{g/l}$ $\text{メタホウ酸ソーダ} : 1 \sim 100\text{g/l}$	$\text{FeSO}_4 : 300\text{g/l}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 : 50\text{g/l}$ $\text{酒石酸} : 10\text{g/l}$ $\text{チオシアン酸カリウム} : 1 \sim 100\text{g/l}$	$\text{FeSO}_4 : 250\text{g/l}$ $\text{K}_2\text{SO}_4 : 75\text{g/l}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 : 0.001 \sim 10\text{g/l}$ $\text{DAB} : 0.01 \sim 100\text{g/l}$	$\text{FeSO}_4 : 250\text{g/l}$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 : 0.001 \sim 10\text{g/l}$ $\text{チオシアン酸カリウム} : 1 \sim 100\text{g/l}$ $\text{メタホウ酸ソーダ} : 1 \sim 100\text{g/l}$
pH	2 ~ 4	2 ~ 4	2 ~ 7	4 ~ 6	2 ~ 4
浴温	50 ~ 60 °C	50 ~ 80 °C	40 ~ 60 °C	50 °C	60 °C

第 3 表

試験 No.	母 材 鋼 種 の 符 号	Fe系めっき に使用した 浴の種類	Fe系付着量 (g/m²)	Fe 系 被 覆 組 成				外観 評価	備考
				P (wt%)	B (wt%)	S (wt%)	P + B + S 合計(wt%)		
1	A, B, C, D, E, F, G, H, I, J	—	無し	—	—	—	—	×	従来例
2	A, B, C, F, G, H	a 浴	0.01	0.0005	—	—	0.0005	△	比較例
3	C, D, E, G, I, J	b 浴	0.008	—	2	—	2.0	△	
4	D, E, F, G, H, J	c 浴	0.02	—	—	0.003	0.003	○	
5	A, B, C, H, I, J	e 浴	0.1	0.003	0.003	0.003	0.009	○	
6	D, E, F, G, H, I	a 浴	0.4	0.005	—	—	0.005	○	
7	A, B, C, D, E, J	b 浴	0.3	—	0.008	—	0.008	○	
8	D, F, G, H, I	a 浴	0.04	0.008	0.001	—	0.009	○	
9	A, C, E, G, I	a 浴	0.5	0.01	—	—	0.01	◎	
10	B, D, F, H, J	b 浴	1.0	—	0.05	—	0.05	◎	
11	A, C, D, G, J	c 浴	2.0	—	—	0.1	0.1	◎	
12	A, C, E, F, I	d 浴	3.0	0.5	0.5	—	1	◎	本発明例
13	F, G, H, I	d 浴	0.5	0.1	0.1	—	0.2	◎	
14	A, B, C, D, E, J	b 浴	1.5	—	0.3	—	0.3	◎	
15	C, D, E, H, I, J	a 浴	2.5	0.4	—	—	0.4	◎	
16	B, C, D, G, H, I	a 浴	1.0	0.5	—	—	0.5	◎	
17	A, C, D, E, I, J	e 浴	2.0	0.8	0.1	0.1	1	◎	
18	A, B, D, E, F, J	d 浴	3.0	1.5	0.5	—	2	◎	
19	E, F, G	e 浴	5.0	2.5	2	0.5	5	◎	
20	F, G, H	a 浴	7.0	1	—	—	1	◎	
21	G, H, I	e 浴	1.5	4	1	1	6	◎	
22	H, I, J	d 浴	0.9	9	1	—	10	◎	
23	A, I, J	d 浴	0.6	15	10	—	25	◎	

第3表より明らかなように、本発明方法により製造した合金化溶融亜鉛めっき鋼板(試験No.4~23のもの)は、ミクロの凹凸や筋ムラ等の全く無い合金化層を有しており、その外観は美麗である。

これに対して、Fe系被覆処理を行わない、従来の方法で製造した合金化溶融亜鉛めっき鋼板(試験No.1のもの)は、合金化層にはミクロの凹凸や筋ムラが発生し、外観は著しく劣る。また、P含有量或いは付着量が、本発明で規定する量より少ないFe系被覆を施して製造した合金化溶融亜鉛めっき鋼板(No.2およびNo.3のもの)は、従来の合金化溶融亜鉛めっき鋼板に比べて裏面外観は少し改善されてはいるもののFe系被覆の効果が小さく、本発明方法で得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板と比べれば劣る。

なお、本発明方法により製造した合金化溶融亜鉛めっき鋼板(試験No.4~23のもの)について、円筒絞り成形試験、ビード付ハット成形試験、Vビードしごき試験、等の各種を行ったが、いずれの変形に対しても良好な耐パウダリング性を示した。

(発明の効果)

以上説明した如く、本発明方法に従えば表面にAl、Si、Mn、Ti等の成分濃化や介在物の偏析等の不均一性を有した鋼板でも、或いはめっき操業条件等に変動が起きた時もミクロな凹凸模様や筋ムラのない合金化層をもつ表面が美しい合金化溶融亜鉛めっき鋼板を安定して製造することができる。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 穂 上 昭 忠 (他1名)